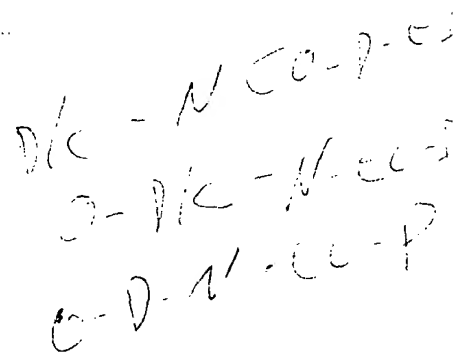


APRIL 1981

acid rain
acid rain fallout from Duke 19



A Cooker
B Black liquor
C Rinse water
D Liquor steam condensate
E Brown pulp
F From D-stage
G Unbleached pulp to D-stage.

E-Store
(N^o 60).

Code: 122-7776

SWEDISH PATENT NO. 81020828

<SEAL> to
ROYAL PATENT AND REGISTRATION BUREAU
81020828 Received April 1, 1981

APPLICATION FOR SWEDISH PATENT

NAME OF INVENTION: Method of delignifying and bleaching of paper
pulp with the use of oxygen in the extraction stage

APPLICANT: Nils V. Mannbro, Engineer
Vinkelgatan 26BI
292 00 Karlshamn
Telephone: Office hours 0454/50750
Home 0454/18670 or 0454/62115

INVENTOR: Applicant

ENCLOSURES:

[X] Description, patent claims and
summary in three copies
[X] 1 drawing in 3 copies

METHOD OF DELIGNIFYING AND BLEACHING OF PAPER PULP
WITH THE USE OF OXYGEN IN THE EXTRACTION STAGE

The present invention pertains to a process for decreasing the bleaching agent usage with respect to oxygen and chlorine dioxide, as well as being useful in a bleach plant in the extraction stage use of basic or alkaline chemicals as a coverage [sic, recovery] chemical in the process for regeneration of cooking chemicals without involving an excessive concentration of chloride in the process.

Oxygen has been known as a delignification agent for paper since its use at the "Alkaline Pulping Conference of TAPPI 1960" and in that section, the major part dealt with "Oxidation of Kraft Black Liquor with Pure Oxygen". Moreover, results reported from experiments of oxygen treatment of normal sulfate pulp at 3% pulp concentration and Na_2CO_3 -buffering to pH 8.8-8.5 after heating [at] 1.8 kPa. After 94 minutes treatment, 73% of the lignin had been dissolved out, and after 210 minutes, as much as up to 94%. The brightness of the pulp increased to a corresponding degree. Testing of the oxygen-treated pulp's strength properties showed that the beatability of the pulps was improved and good strength properties should be obtained after a suitably adjusted reaction time. (Fones, R.E. and Sapp, I.E., Tappi, April 1960, 369-373.)

In the 60s, many delignification or bleaching processes were developed for oxygen together with alkali such as soda lye, soda, and in certain cases, calcium or magnesium hydroxide. In practice, the development at first worked only in pressurized reaction towers (reactors) with the use of higher concentrations

of pressed pulp, approximately 20 to 35%, but subsequently it has returned to the use of pulp concentrations normal for conventional bleaching, 8-15%, which also has been described in some of the most recent patents. In some cases, oxidation of resin-containing hardwood pulp with oxygen without alkali was described.

The second plant with an oxygen bleaching stage had it placed after the stage with chlorine and chlorine dioxide. Moreover, the special advantage of oxygen bleaching as an environmentally protective oxidation stage was first used in the bleaching sequence in a system without waste liquor discharge before bleaching, which the author described in Patent (sic) No. 310,595. The possibility of using oxygen in a second oxidation stage after a chlorine and/or chlorine dioxide stage has also been maintained by the inventor (Svensk Papperstidning, 1972: 793-794). In that connection, it was also proposed to place a further oxygen stage, as previously, as the very first in the bleaching sequence. Nowadays, it is an often published goal to obtain compact bleaching sequences for the manufacture of even very bright pulps with little or no discharge of water-polluting waste products.

In Swedish Patent Application No. 7904148-9 (SCA Development AB), a method is described for introducing oxygen or oxygen-containing gas into a pulp suspension with a concentration adjusted for conventional tower bleaching by means of an intensive mixer. Thus, an existing bleaching tower, preferably an upflow tower, for pulp treated with chlorine and/or chlorine dioxide, can be changed into an alkaline oxygen stage. In the indicated application, such a stage is designated as "EO". Since

the temperature in an EO stage is held at a level suitable for bleaching of the suspension in the tower with waste liquor circulation for heat recovery, etc., no great consumption of oxygen occurs in this alkaline stage. It varies around 5 kg oxygen per ton of pulp. Certain oxidation products which are already formed from the alkali-dissolved, chlorine-containing pulp substance consume further alkali, and the load of soda lye can therefore reach 40 kg NaOH per ton of pulp. The advantage of the EO stage is that relatively costly chlorine dioxide and/or hydrogen peroxide for the subsequent bleaching stage is saved to a significant degree. Disregarding the fact that EO waste liquor is brighter than conventional E waste liquor and shows a marginal decrease in the chemical oxygen consumption for EO waste liquor, the EO stage produces almost no environmentally protective effect. The difficulty of making the EO waste liquor useful is the same as for conventional E waste liquor with its content of dissolved out (sic; possibly precipitated), chlorine-containing substance which would form chloride in the recovery process for cooking waste liquors.

The present invention makes possible

- recovery of the alkali content of the EO waste liquor for the regeneration process for pulp cooking chemicals, and thus a decrease of the discharge of substances dissolved out of the pulp;

- concentration of dissolved-out, chlorine-containing substances to an environmental protection stage.

According to the invention, in the changeover from an E to an EO stage, the latter is supplemented by a prestage which is

placed before it, the so-called neutralization stage (N). As typical bleaching sequences for this, the following can be given

D/C - N EO - D - E - D

O - D/C - N - EO - D;

O - D - N - EO - P etc.

where P = peroxide and alkali.

It is of especial value that the invention places, according to Patent No. 310,595, the last stage preceding rinsing-out of the cooking liquor to the regeneration plant directly before the first oxidative bleaching stage. This can be a chlorine and/or chlorine dioxide stage. The so-called rinsing losses of cooking liquor namely increase the bleaching agent consumption and the carry-over of the environmentally damaging, chlorine-containing substance that was dissolved-out in the alkaline extraction stage, even when it has been preceded with oxygen. Since elemental chlorine is an effective delignifying agent which can advantageously be added first in a bleaching sequence and possibly with some chlorine dioxide, according to the invention, chlorine can be retained in certain cases even if the waste liquor residue from the preceding system closure of the process should give rise to an increase of chlorinated substances from subsequent rinsing and extraction stages.

The expression, paper pulp or pulp, is here intended also to include cellulose fiber products used as absorbing agents, cellulose derivatives, etc. Raw material of lignocellulose-containing material is digested for a longer or shorter delignification period according to a pulp cooking process which includes the same basic components that can be used in a basic buffered or alkaline extraction stage with a bleaching sequence

starting with chlorine and/or chlorine dioxide stage or chlorine monoxide. According to the invention, even a basically buffered or alkaline digestion stage, with or without use of oxygen, can be placed at a suitable point between the cooking stage and the first bleaching stage with one or several chloride-forming bleaching agents. The pulp cooking can thus occur as an alkaline cook, e.g., sulfate cook, or as an acid, alternatively neutral or alkaline sulfite cook suitably based on sodium, magnesium, or ammonium alternatives.

The attached Figure 1 shows the application of the invention to a sulfate cellulose process. The pulp is obtained from a cooker (1), and black pulp (2), i.e., pulp in the presence of black liquor, is transferred to the so-called rinser (3) where black liquor (4) is recovered so that a relatively completely rinsed brown pulp (4b) is obtained. Conventionally, the brown pulp is usually treated in a screen (5) even if knot removal and screening, respectively, of the black liquor have already occurred and screening is introduced one step later in the process after the bleaching has started. According to the chosen example, screened pulp (6) is dewatered, wherein the final black liquor removal in the screen and dewatering apparatus is finished and pure brown pulp (7) is transferred to the bleach plant together with a sufficient amount of recirculated bleaching filtrate (8a) from the chlorination stage (9). The brown pulp is reacted in a mixer (10) in suitable sequence with chlorine and 20% chlorine dioxide [handwritten insert: of the total active chlorine] and the mixture passes through the chlorination tower (9) for 20 minutes at 8% pulp concentration and 50°C. The chlorinated pulp (10) is led to a rinsing stage (11) from which

the chlorination filtrate (8) is removed and recirculated in part to the brown pulp (8a) and to the filter (8b). As a rinsing medium, acid and warm filtrate (12) are used from the following chlorine dioxide stage, and a portion of this is used for the brown pulp rinse (6). Large parts of the acid rinsing medium remaining in the pulp layer are displaced with weak alkaline filtrate (13a), which to a certain extent is recirculated with the pulp (14) to the N stage (neutralization stage) (15), from which the pulp (17) is led to a rinsing stage (18) where the N filtrate (13) is displaced with alkaline waste liquor (19a), of which a quantity of alkali necessary for maintaining the alkalinity in the neutralization stage enters the neutralization stage (16) with the filtrate (13a). In an alkali mixer (20), the pulp reacts with NaOH and possibly steam so that the requirements of the subsequent EO stage (16) are thereby both [sic] covered. In a special mixer (22), gasified [sic] oxygen is injected into the pulp so that by the addition of oxygen, the alkaline extraction stage effectively functions as an EO stage for pulp which already in the N stage (16) was extracted for oxygen- and alkali-consuming chlorination products. The alkaline pulp (23) is led [to] a rinsing stage (24). As far as possible, dilute filtrate (19) is recovered from this, of which a portion (19a) goes to the N stage in the form of a recirculated filtrate (13a), or is possibly added directly (19b). A significant portion of the sodium from the added NaOH (20) is led directly to the black liquor recovery stage (3). The alkaline filtrate that remains is displaced and rinsed out, respectively, with chlorine dioxide stage filtrate (12), and the pulp (25) is led further to a final bleach not indicated in the figure.

The two primary technical-economic effects of the invention are in part, the decreased oxygen consumption in the EO stage (21) and thus also the formation of acid, alkali-consuming reaction products, and in part, utilization of sufficiently pure filtrate, i.e., with a low concentration of chloride formers, in order to cover the sodium requirements of the sulfate process via black liquor (4) as well as also regenerating a part of the alkali required for bleaching in the form of white liquor or something corresponding to this. The filtrate remaining in the pulp layer during rinsing (3) is displaced with rinse water (26) in a suitable form, and preferably in the form of liquor steam concentrate from the sulfate process. Depending on the degree of closure in the system between the inlet (3) and the final rinsing stage (26), the contaminated liquor steam condensate can be used first, and thereafter cleaner, possibly, stripped liquor steam condensate can be used. It has been found that soaking of the brown pulp in liquor steam condensate decreases the consumption of active chlorine during chlorination (9). The subsequent displacing with chlorine dioxide stage filtrate (12) in such a case is not necessary, but rather depends on the desire for decreased wastewater volume and heat recovery. At lower chlorination temperatures, less chlorine dioxide is required to maintain the pulp viscosity through the initial chlorination and extraction stages, for which reason more oxygen can be added in the alkaline extraction stage (21). If it is desired that the brown pulp continues to be screened in screens with air contact and to prevent enriching foam-producing liquor substances, the dewatering filtrate (6b) must be at least partly removed, otherwise it must be recirculated (6a) in a so-called closed

A) a first stage with a halogen bleaching agent (9) such as chlorine, chlorine dioxide, or chlorine monoxide in an acid environment alone or in admixture;

B) a rinse stage (11) for removing from the pulp large parts of its content of substances from tag A soluble in acidic water solution;

C) an extraction stage at atmospheric pressure or pressurized for reaction products of lignin substances from stage A) which passed through stage B) soluble in the alkaline water solution, and which lignin products are oxidized by the addition of oxygen through the flow of pulp to the extraction stage wherein in part, lignin products and chromophores remaining in the pulp fibers are also oxidized and/or dissolved out so that bleaching to a certain brightness in the following stage (25) with halogen and/or oxygen-based oxidizing agents is improved;

It is especially characteristic that the following measures be taken:

a) the alkaline extraction in stage C) is divided into two stages, N (16) and EO (21), with an intermediate stage (18) for the removal of the waste liquor (13) from stage N;

b) waste liquor (19) recovered from the pulp suspension in a rinsing stage (24) after extraction in stage EO is added to stage N;

c) alkali is added (20) to stage EO in such an amount that it covers the requirements of both [sic] the reaction of oxygen with the lignin content to be dissolved out as per b) of chloride-forming and oxygen-consuming substance which passed through the rinsing stage B (11), wherein the waste liquor (19) is also recirculated in part to stage EO;

d) waste liquor from stage N is transferred to treatment stages (26, 28) for the content of substances dissolved out of the pulp and chlorine compounds enriched in the waste liquors, which treatment stages decrease or eliminate water polluting discharge and wherein waste liquor from other pulp treatment stages (6b, 8) is also treated;

e) waste liquor recovered from the EO stage is completely or partly used in a system (1) comprising one or several stages for delignification of pulp with regenerated chemicals (1a) in a cooker and possibly also in an oxygen delignification stage, and from which the delignification waste liquor (4) is subjected to treatment for chemical regeneration.

2) Method as per point 1 characterized by the fact that pulp from the EO stage is screened before and after its rinsing (24), as well as that the screening rejects are returned to a preceding stage.

3) Method as per point 1 characterized by the fact that a part of the waste liquor (19a) from the EO stage is recirculated together with the pulp transferred to this stage, and suitably by the fact the indicated waste liquor (19) is used for displacing the waste liquor (13) obtained from stage N (17).

4. Method as per point 3 characterized by the fact that an alkali solution is prepared in (sic; from) EO waste liquor, possibly via causticization of the soda dissolved therein and which was recovered from the delignification waste liquor (4).

5) Method as per one or several of points 1-4 characterized by the fact that N waste liquor (13a) is recirculated to stage N, wherein blended-in EO waste liquor (19b) is included in the recovery of waste liquor.

6) Method as per one or several of points 1-5 characterized by the fact that EO waste liquor is removed from the pulp from stage EO via waste liquor from the subsequent bleaching stage (12) while preventing substantial amounts of chlorine-containing substance being transferred to such delignification waste liquor (4) as was recovered as per point e) in point 1.

7) Method as per one or several of points 1-6 characterized by the fact that the delignification waste liquor system before stage A (9) is closed so that all EO waste liquor introduced to it (2, 6) is led to a plant for regeneration of delignification chemicals, while the pulp in stage A), at least with respect to waste liquor, is displacement-rinsed with a waste liquor from stage A) or subsequent pulp treatment stages (16 and 25, respectively).

8) Method as per one or several of points 1-7 characterized by the fact that N waste liquor (13), suitably together with other waste liquors containing chlorine-containing substances from acid or alkaline bleaching stages, is led to a plant for conversion of chlorination products to chloride (26), for example, via thermal oxidation such as either wet oxidation or evaporation prior to incineration in a destructive furnace.

9) Method as per one or several of points 1-8 characterized by the fact that one or both rinsing stages (18, 24) for recovery of EO waste liquor with the least possible content of chlorine compounds are completed in the EO stage with pressing equipment for removal for N-stage waste liquor and recovery of EO waste liquor, respectively.

Example

In a sulfate pulp plant, pulp was originally bleached according to the sequence

C E H D E D

In order to decrease chemical costs, experiments were done without hypochlorite (H) according to the sequence

C/D E D E D

but the previous brightness could not be retained since the plant for the manufacture of chlorine dioxide for the D stage was inadequate and a possible expansion would have involved impermissibly large discharges of sulfuric acid residual solution. For a period of time, bleaching occurred with the addition of peroxide in the first and/or second E stage according to

C/D E/P D E D

With this, the same brightness as for the original sequence was attained, but its chemical costs were not decreased. The next step was to exchange the peroxide with less expensive oxygen in the sequence

C/D (OE) D E D

Mixing-in of oxygen occurred as per Patent Application No. 2903148-S (SCA Development AB). With this, the same brightness was obtained as according to the original sequence with unchanged chlorine dioxide consumption, but more alkali was consumed in the (OE) stage than in the original EH stage. Moreover, the (OE) stage produced a waste liquor with greater water polluting [potential] with respect to oxygen consumption than the E/P stage. None of the waste liquors, either from the (OE) stage or

the E/P stage could be used as a coverage chemical for sodium due to the presence of chlorine-containing substance. After the new process was invented, the following sequence was introduced

C/D N (OE) D E D

Compared with the closest earlier sequence, the alkali addition before the D E D was decreased from 45 to 35 kg NaOH per ton of pulp. The oxygen consumption in the (OE) stage could be decreased from 5 to 4 kg oxygen per ton of pulp, or alternatively, it could be maintained at 5 kg oxygen per ton of pulp while the chlorine dioxide consumption in the first D stage could be decreased by 10%.

With the waste liquor from the N stage, 70% of the chlorine-containing substance that was formed in the (OE) stage in the sequence C/D (OE) etc., calculated as chlorine, was removed.

According to the invention, (EO) waste liquor corresponding to a sodium content of 35 kg Na_2SO_4 per ton of pulp could be introduced to the alkali regeneration process of the sulfate plant via the black liquor from the pulp rinse. This produced a strongly decreased discharge of residual solution from the chlorine dioxide generator since, compared with the original process, the quantity of residual solution was decreased somewhat, in addition to the fact that a larger portion of it could be included into the alkali regeneration process as coverage chemical for the sulfur which in the form of sulfide compounds is used for pulp cooking.

Patent Claims

1) Method of delignification and bleaching of paper pulp with the use of oxygen in the extraction stage in the following sequence:

A) a first stage with a halogen bleaching agent (9) such as chlorine, chlorine dioxide, or chlorine monoxide in an acid environment alone or in admixture;

B) a rinse stage (11) for removing from the pulp large parts of its content of substances from stage A soluble in acidic water solution;

C) an extraction stage at atmospheric pressure or pressurized for reaction products of lignin substances from stage A) which passed through stage B) soluble in the alkaline water solution, and which lignin products are oxidized by the addition of oxygen through the flow of pulp to the extraction stage wherein in part, lignin products and chromophores remaining in the pulp fibers are also oxidized and/or dissolved out so that bleaching to a certain brightness in the following stage (25) with halogen and/or oxygen-based oxidizing agents is improved:

characterized by the fact that the following measures be taken:

a) the alkaline extraction in stage C) is divided into two stages, N (16) and EO (21), with an intermediate stage (18) for the removal of the waste liquor (13) from stage N;

b) waste liquor (19) recovered from the pulp suspension in a rinsing stage (24) after extraction in stage EO is added to stage N;

c) alkali is added (20) to stage EO in such an amount that it covers the requirements of both the reaction of oxygen with the lignin content to be dissolved out as per b) of chloride-forming and oxygen-consuming substance which passed through the rinsing stage B) (11), wherein the waste liquor (19) is also recirculated in part to stage EO;

d) waste liquor from stage N is transferred to treatment stages (26, 28) for the content of substances dissolved out of the pulp and chlorine compounds enriched in the waste liquors, which treatment stages decrease or eliminate water polluting discharge and wherein waste liquor from other pulp treatment stages (6b, 8) is also treated;

e) waste liquor recovered from the EO stage is completely or partly used in a system (1) comprising one or several stages for delignification of pulp with regenerated chemicals (1a) in a cooker and possibly also in an oxygen delignification stage, and from which the delignification waste liquor (4) is subjected to treatment for chemical regeneration.

2) Method as per Claim 1 characterized by the fact that pulp from the EO stage is screened before and after its rinsing (24), as well as that the screening rejects are returned to a preceding stage.

3) Method as per Claim 1 characterized by the fact that a part of the waste liquor (19a) from the EO stage is recirculated together with the pulp transferred to this stage, and suitably by the fact the indicated waste liquor (19) is used for displacing the waste liquor (13) obtained from stage N (17).

4) Method as per Claim 3 characterized by the fact that an alkali solution is prepared in EO waste liquor, possibly via

causticization of the soda dissolved therein and which was recovered from the delignification waste liquor (4).

5) Method as per one or several of Claims 1-4 characterized by the fact that N waste liquor (13a) is recirculated to stage N, wherein blended-in EO waste liquor (12b) is included in the recovery of waste liquor.

6) Method as per one or several of Claims 1-5 characterized by the fact that EO waste liquor is removed from the pulp from stage EO via waste liquor from the subsequent bleaching stage (12) while preventing substantial amounts of chlorine-containing substance being transferred to such delignification waste liquor (4) as was recovered as per Claim e) in Claim 1.

7) Method as per one or several of Claims 1-6 characterized by the fact that the delignification waste liquor system before stage A (9) is closed so that all EO waste liquor introduced to it (3, 6) is led to a plant for regeneration of delignification chemicals, while the pulp to stage A), at least with respect to waste liquor, is displacement-rinsed with a waste liquor from stage A) or subsequent pulp treatment stages (16 and 25, respectively).

8) Method as per one or several of Claims 1-7 characterized by the fact that N waste liquor (13), suitably together with other waste liquors containing chlorine containing substances from acid or alkaline bleaching stages, is led to a plant for conversion of chlorination products to chloride (26), for example, via thermal oxidation such as either wet oxidation or evaporation prior to incineration in a destructive furnace (9).

9) Method as per one or several of Claims 1-8 characterized by the fact that one or both rinsing stages (18, 24) for recovery

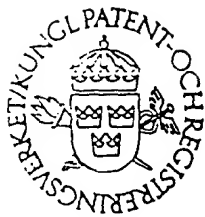
of EO waste liquor with the least possible content of chlorine compounds are completed in the EO stage with pressing equipment for removal for N-stage waste liquor and recovery of EO waste liquor, respectively.

Summary

Bleaching of chemically digested paper pulp such as from sulfate or sulfite pulp cooking is known in which the bleaching sequence comprises a chlorination stage (C) and alkaline extraction stage (E) as well as modification of the E stage by addition of oxygen to the pulp suspension. Such an extraction stage is called an EO stage. According to the invention, the bleaching sequence is improved by using alkaline EO waste liquor to pre-extract the pulp from the C stage in an N stage. In this manner, chlorine-containing substance is dissolved out before it forms reaction products with oxygen which in part consume extra alkali and in part prevent the utilization of the EO waste liquor for covering chemical losses from the cooking process and in its [sic] chemical regenerating plant. Such a sequence can be written as

C/D N (EO) D E D

and it is understood that the C/D stage can be either a chlorine dioxide stage or a chlorine stage as well as mixtures thereof. With the N (EO) stage of the invention, the requirements for chlorine dioxide in the D stage are decreased, and thus also the formation of residual solution or other residual chemicals from the chlorine dioxide generator.



Till
KUNGL. PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Box 5055
102 42 STOCKHOLM

Ink. t. Patentverket

1981-04-01

ANSÖKAN OM
SVENSKT PATENT

5-1158 - o 25200 81020828 *****

UPPFINNINGENS BENÄMNING	Sätt vid delignifiering och blekning av pappersmassa med användning av oxygen i extraktionssteg.
SÖKANDE <small>Inomn, hemvist och adress. Om ombud saknas anges även telefonnummer. Sökes patent av flera gemensamt, uppgift om någon av dem är ut- sedd att för alla mottaga medde- landen från patentverket)</small>	Nils V. Mannbro, ingenjör Vinkelgatan 26B1 292 00 Karlshamn Telefon: kontorstid 0454/50750 bostad 0454/18670 eller 0454/62115
UPPFINNARE <small>(namn och adress)</small>	sökanden
OMBUD <small>(namn, hemvist, adress och telefonnummer)</small>	A <input type="checkbox"/> Undertecknad sökande befullmäktigat härmed nedanstående uppiagna svenska ombud att företräd mig i allt som rör denna patentansökning och i allt som rör det eventuellt beviljade patentet. B <input type="checkbox"/> Sökande befullmäktigat nedanstående uppiagna svenska ombud genom separat fullmakt.
BEGÄRAN OM PRIORITET <small>(datum, land och ansöknings- nummer)</small>	
VID AVDELAD ELLER UTBRUTEN ANSÖK- NING	Stamansökningens nummer: Begärd löpdag:

BILAGOR

- ☒ Beskrivning, patentkrav och sammandrag i tre exemplar
☒ 1 ritningar i 3 exemplar
☐ Överlåtelschhandling
☐ Fullmakt

AVGIFT

- ☐ Grundavgift: 600 kronor
☐ Tilläggsavgift, 100 kronor för varje patentkrav utöver tio:

kronor

Karlshamn 1981-03-30

Ort, datum

Underskrift

Nils Mannbro

Sätt vid delignifiering och blekning av pappersmassa med användning av oxygen i extraktionssteg

Nils Mannbro

- 5 Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för att minska blekmedelsförbrukningen i avseende till oxygen och klordioxid samt kunna nyttiggöra i blekeriets extraktionssteg använd basisk eller alkalisk kemikalie som täckningskemikalie i processen för regenerering av kokningskemikalier utan att i dessa medför för hög koncentration av klorid i processen.
- 10 Oxygen uppmärksammades som delignifieringsmedel för pappersmassa redan genom ett föredrag vid "Alkaline Pulping Conference of TAPPI 1958" och enligt rubriken handlade huvuddelen om "Oxidation of Kraft Black liouor with Pure Oxygen". Dessutom redovisades resultat från försök med oxygenbehandling av normal sulfatmassa vid 2% massakoncentration och Na_2CO_3 -buffring till pH 8,8 å 8,5 efter upphettning 1,2 kPa. Efter 94 minuters behandling hade 73% av ligninet utlösts och efter 210 minuter så långt som till 94%. Massornas ljushet ökade i motsvarande grad. Provning av de oxygenbehandlade massornas styrkeegenskaper visade att massornas malbarhet förbättrades och att goda styrkeegenskaper skulle erhållas efter lämpligt anpassad reaktionstid. (Fones, R.E. and Sapp, I.E., Tappi, April 1968, 369-373.)
- 20 66
- 25 Under 60-talet utvecklades många delignifierings- eller blekningsförfaranden för oxygen tillsammans med alkali såsom natronlut, soda och i vissa fall kalcium- eller magnesiumhydroxid. Utvecklingen gick i praktiken först mot tryckbelagda reaktionstorn ('reaktorer') med användning av till högre koncentration, cirka 20 å 35%, pressad massa men, här sedan återgått till användning av för vanlig blekning normala massakoncentrationer på 8 å 15% som för övrigt redovisades i några av de tidigare patenten. I något fall beskrev även oxidation av harts-
haltig lövvedsmassa med oxygen utan alkali.
- 30

Den andra anläggningen med oxygenbleksteg hade detta placerat efter ett steg med klor och klordioxid. I övrigt har oxygenblekningens speciella fördelar som miljövårdande oxidationssteg först i bleksekvensen utnyttjats i system utan avlutsutsläpp före blekningen som uppfinnaren beskrivit i patentet 310 595. Möjligheten att använda oxygen i ett andra oxidationssteg efter klor och/eller klordioxidsteg har även framhållits av uppfinnaren (Svensk Papperstidning 1972: 793-794). I det sammanhanget förslås även att lägga ytterligare ett oxygensteg, som tidigare, allra först i bleksekvensen. Numera är det en ofta publicerad målsättning att åstadkomma kompakta bleksekvenser för framställning av även högljusa massor med små eller inga utsläpp av vattenförorenande avfallsprodukter.

I svenska patentansökan 7904148-9 (SCA Development AB) beskrives ett sätt att med en intensivmixer kunna tillföra oxygen eller oxygen innehållande gas till massasuspension av för vanlig tornblekning anpassad massakonzentration. Sålunda kan ett befintligt blektorn, företrädesvis ett uppströms torn för med klor och/eller klordioxid behandlad massa, ändras till alkaliskt oxygensteg. I nämnda ansökan betecknas ett dylikt steg med "EO". Eftersom temperaturen i ett EO-steg hålles vid den för suspensionsblekning i torn med avlutrecirkulation för värmeåtervinning etc. ^{anpassade} så sker ingen stor förbrukning av oxygen i detta alkaliska steg. Den rör sig omkring 5 kg oxygen per ton massa. Vissa oxidationsprodukter som bildas redan med alkali utlöst klorhaltig massasubstans förbrukar ytterligare alkali och satsningen av natronlut kan därför uppgå till 40 kg NaOH per ton massa. EO-stegets förtjänst ligger i att relativt dyrbar klordioxid och/eller väteperoxid för efterföljande bleksteg inbesparas i betydande grad. Frånsett att EO-avluten blir ljusare än vanlig E-avlut och uppvisar en marginell minskning av den kemiska syreförbrukningen för EO-avluten så ger EO-stegen ^{nåstan} ingen miljövårdande effekt. Svårigheten att nyttiggöra EO-avlut är desamma som för vanlig E-avlut med dess innehåll av utlöst klorhaltig substans som skulle bilda klorid i återvinningsprocess för kokavlut.

Föreliggande uppfinning möjliggör.

- utvinning av EO-avluts alkaliinnehåll till regenereringsprocessen för massakokningskemikalier och därmed en minskning av utsläpp av utlöst massasubstans;
- 5 - koncentrerings av klorhaltig utlöst massasubstans till ett miljövårdssteg.

Enligt uppfinningen kompletteras vid omläggning från E- till EO-steg sistnämnda steget med ett före detsamma insatt svagare alkaliskt försteg, s.k. neutralisationssteg (N). Som härför typiska bleksekvenser kan anges

D/C - N EO - D - E - D
 O - D/C - N - EO - D;
 O - D - N - EO - P etc

där P = peroxid och alkali.

- 15 Av särskilt värde blir uppfinningen här, enligt patentet 310 595, det sista steget för uttvättning av kokavlut till regenereringsanläggningen direkt föregår det första oxidationbleksteget. Detta kan vara ett klor och/eller klordioxidsteg. Den s k tvätförlusten av kokavlut ökar nämligen blekmedelsförbrukningen och överföringen av den miljöskadliga, klorhaltiga substans, som utlöses i det alkaliska extraktionssteget även när detta försättes med oxygen.
- 20 Eftersom elementär klor är ett effektivt delignifieringsmedel, som med fördel insättes först i en bleksekvens och ev. med något klordioxid, så låter sig enligt uppfinningen bibehållas även om kokavlutrester från föregående systemslutning i processen skulle ge upphov till en ökning av klorerade substanser från efterföljande tvätt och extraktionssteg.

Med uttrycket pappersmassa eller massa avses här även sådana cellulosafiberprodukter som användes som absorptionsmedel och cellulosaderivat m fl. Råvaror av lignocellulosahaltigt material uppslutes för mer eller mindre långt driven delignifiering enligt en massakokningsprocess vari ingår samma basiska grundkomponent

som låter sig användas i ett basiskt buffrat eller alkaliskt extraktionssteg i en med klor och/eller klordioxidsteg eller klormonoxid inledd bleksekvens. Enligt uppfinningen kan även ett basiskt buffrat eller alkaliskt uppslutningssteg, med eller utan användning av oxygen, insättas i lämplig punkt mellan koksteg och första bleksteg med ett eller flera kloridbildande blekmedel. Massakokningen kan således ske som alkalisk kokning, t ex sulfatmassakokning, eller som sur alternativt neutral eller alkalisk sulfatkokning med exempelvis alternativt natrium, magnesium eller ammonium som bas.

Bifogade FIGUR 1 visar uppfinningens tillämpning för en sulfatcellulosaprocess. Massa erhålles från ett kokeri (1) och svartmassa (2), alltså massa i närvaro av svartlut, överföres till s.k. tvätteri (3) där svartlut (4) utvinnes så att en relativt svartfri brunmassa (4b) erhålles. Konventionellt brukar brunmassa behandlas i ett sileri (5) även om kvistavskiljning respektive silning redan skett av svartmassa och silning insätts en gång senare i processen sedan blekningen påbörjats. Enligt det valda exemplet urvattnas (6) silad massa, varvid den slutliga svartlututtlakningen i sileri och på urvattnare avslutas och ren brunmassa (7) överföres till blekeriet tillsammans med i nödig utsträckning recirkulerat blekfiltrat (8a) från kloreringssteget (9). Brunmassan försättes i en mixer (10) i lämplig ordningsföljd med klor och 20% klordioxid ^(av total aktiv klor) och blandningen passerar kloreringstornet (9) under 20 minuter vid 8% massakoncentration och 50°C. Den klorerade massan (10) ledes till ett tvättsteg (11) varifrån avledes kloreringsfiltrat (8) som delvis recirkuleras till brunmassan (8a) och till filtret (8b). Som tvättmedium användes surt och varmt filtrat (12) från efterföljande klordioxidsteg och en del härav användes till brunmassatvätt (6). Större delen av i massaskiktet kvarvarande surt tvättmedium förtränges med svagt alkaliskt filtrat (13a) som till viss del recirkuleras med massan (14) till N-steget (neutralisationssteget) (15) varifrån massan (17) ledes till ett tvättsteg (18) där förträngning av N-filtrat (13) sker med alkalisk avlut (19a) varav en för bibehållande av alkaliteten i neutralisationssteget behövt kvantitet alkali intränger med filtrat (13a) till neutralisationssteget (16). I en alkalimixer (20) försättes massan med NaOH och ^{RY}ånga så att härav täckes både det efterföljande EO-stegets (16) behov. I en speciell mixer (22) injiceras förgasad oxygen till massan så att det alkaliska extraktionssteget

genom oxygentillsatsen fungerar som ett effektivt EO-steg för massa som redan i N-steget (16) extraherats på oxygen- och alkaliförbrukande kloreringsprodukter. Den alkaliska massan (23) ledes ett

tvättsteg (24). Från detta återvinnes möjligast outspätt filtrat (19) varav en del (19a) når N-steget i form av recirkulerat filtrat (13a) eller ev tillsättes direkt (19b). En betydande del av natrium från tillsatt NaOH (20) ledes ända fram svartlututvinningssteget (3). Det alkaliska filtratet som återstår förtränges respektive uttvättas med klordioxidstegsfiltrat (12) och massan (25) föres vidare till en icke i figuren utritad slutblekning.

De två främsta teknisk-ekonomiska effekterna av uppfinningen är dels minskad oxygenförbrukning i EO-steget (21) och därvid även bildningen av sura, alkaliförbrukande reaktionsprodukter, dels utnyttjande av tillräckligt rent filtrat, alltså med låg halt av kloridbä-

dare, ^{för}ett via svartluten (4) täcka sulfatprocessens natriumbehov samt ev även regenerera en del av för blekningen behövt alkali i form av vitlut eller motsvarande. I massaskiktet under tvättningen (3) kvarvarande filtrat förtränges med tvättvatten (26) i lämplig form och företrädesvis i form av lutångkondensat från sulfatprocessen.

Beroende på slutningsgraden i systemet mellan inledande (3) och avslutande tvättsteg (6) kan förorenande lutångkondensat insättas först och därefter renare, ev strippade, lutångkondensat. Det

har visat sig att brunmassans lakning i lutångkondensat minskar förbrukningen av aktiv klor i kloreringen (9). Den efterföljande förträngningen med klordioxidstegsfiltrat (12) blir så fall inte nödvändig utan mer beroende av motiv för minskad avloppsvattenvolym och värmeåtervinning. Vid lägre temperatur i kloreringen krävs mindre klordioxid för att bevara massans viskositet genom de inledande klorerings- och extraktionsstegen varför mer oxygen

kan tillsättas i det alkaliska extraktionssteget (21). Om brunmassan även fortsättningsvis önskas silad i silar med luftkontakt med ^{förhindrande av} ~~anfriking~~ av skummande avluts substans bör åtminstone delvis urvattnarfiltrat (6b) avledas men annars bör det recirkuleras (6a) i s.k. slutet system så att det kommer att ingå i svartluten (4). Om silerirejektet upparbetas, omkokas eller inmales för speciell delignifiering med blekmedel så blir systemet från svartlututvinning (3) till första bleksteg (10,9) slutet enligt uppfinnarens

förfarande enligt patentet 310 595. Enligt nämnda patent föredrages dock en utföringsform enligt vilken först svartmassan(2) silas och sedan renas ytterligare i ett andra silsteg för mer eller mindre blekt massa. För att delignifiera dylikt rejekt med fibervärde
5 bör det, med eller utan omsilning i samband med defibrering, recirkuleras till inledande bleksteg för att extra insats av blekmedel avsedda för ljushetsblekning ej skall erfordras.

De ur miljövårdssynpunkt mest skadliga utsläppen sker genom ledningar för N-stegsfiltrat (13), klorstegsfiltrat (13) och ev överskott av sileribakvatten (6b). Dessa kan föras till en
10 anläggning (26) speciellt för oskadliggörande av klorföreningar varifrån ev slam (27) utvinnes. Finns en konventionell reningsanläggning för luftning etc. (28) så kan via den utsläppas sileri-överskottsvatten och särskilt om det bakvattnet enligt äldre teknik
15 användes i stora volymer.

Det som särskilt utmärker det nya enligt föreliggande uppfinning är sammanställt i följande punkter:

1) Sätt vid delignifiering och blekning av pappersmassa med användning av oxygen i extraktionssteg i följande sekvens:

A) ett första steg med halogenblekmedel (9) i sur miljö, såsom klor, klordioxid och klormonoxid var för sig eller i blandning;

5 B) tvättsteg (11) för borttagande ur massan av större delen av dess ^{sy} i sur vattenlösning lösliga substanser från steg A;

10 C) extraktionssteg vid atmosfäriskt tryck eller övertryck för i alkalisk vattenlösning lösliga reaktionsprodukter av lignin-substans från steg A) som passerat genom steg B) och vilka ligninprodukter oxideras genom tillförsel av oxygen genom massaflödet till extraktionssteget varvid även delvis i massans fiber kvarvarande ligninprodukter och kromoforer oxideras och/eller utlöses så att blekning till viss ljushet i efterföljande steg (25) med halogen- och/eller oxygenbaserade oxidationsmedel befrämjas;

15

Utmärkande är särskilt att följande åtgärder vidtages:

a) den alkaliska extraktionen i steg C) uppdelas på två steg, N(16) och EO (21), med ett dem mellanliggande steg (18) för avledning av avlut (13) från steg N;

20 b) till steg N satsas avlut (19) utvunnen från massauspension i ett tvättsteg (24) efter extraktionen i steg EO;

c) alkali satsas (20) till steg EO i sådan mängd att den täcker behoven både för oxygenets reaktion med massans lignin-innehåll för utlösning enligt b) av kloridbildande och oxygenförbrukande substans som passerat tvättsteg B (11) varvid även avluten (19) delvis recirkuleras till steg EO;

25

d) från steg N bortledes avlut till behandlingssteg (26, 28) för i avlutar anrikat innehåll av utlöst massasubstans och klorföreningar vilket behandlingssteg minskar eller eliminerar vattenförorenande utsläpp och vari lämpligen även behandlas avlut från andra massabehandlingssteg (6b, 8);

30

- e) från steg E0 återvunnen avlut nyttiggöres helt eller delvis i ett system (1) omfattande ett eller flera steg för delignifiering av massa med regenererade kemikalier (1a) i kokare och eventuellt även i oxygendelignifieringssteg och varifrån delignifieringsavlut (4) underkastas behandling för kemikalie-regenerering.
- 5
- 2) Sätt enligt punkt 1, och som utmärkes av att massa från steg E0 silas före eller efter dess tvättning (24) samt att silnings-rejektet återföres till ett föregående steg.
- 10
- 3) Sätt enligt punkt 1 och som utmärkes av att en del av avluten (19a) från steg E0 recirkuleras tillsammans med till detta steg tillförd massa och lämpligen genom att sagda avlut (19) utnyttjas för att förtränga från steg N (17) erhållen avlut (13).
- 15
- 4) Sätt enligt punkt 3 och som utmärkes av att i avlut E0 beredes en alkalilösning, eventuell medelst delignifiering av däri upplöst soda som utvunnits ur delignifieringsavlut (4).
- 5) Sätt enligt en eller flera av punkterna 1-4 och som utmärkes av att avlut N (13a) recirkuleras till steg N varvid medföljer vid utvinning av avlut inblandad avlut E0 (19b);
- 20
- 6) Sätt enligt en eller flera av punkterna 1-5 och som utmärkes av att avlut E0 förtränges ur massa från steg E0 medelst avlut från efterföljande bleksteg (12) och med förhindrande att väsentlig mängd klorhaltig substans övergår till sådan delignifieringsavlut (4) som utvinnes enligt punkt e) i punkt 1.
- 25
- 7) Sätt enligt en eller flera av punkterna 1-6 och som utmärkes av att delignifieringsavlutssystemet före steg A (9) hålles slutet och att all däri (3, 6) införd avlut E0 tillföres en anläggning för regenerering av delignifieringskemikalier medan massa till steg A) åtminstone avlutsningsvis förträngnings-tvättas med en avlut från steg A) eller efterföljande massa-behandlingssteg (16 resp 25).
- 30

- 5 8) Sätt enligt en eller flera av punkterna 1-7 och som utmärkes av avlut N¹ (13), lämpligen tillsammans med annan klorhaltig substans innehållande avlut från sura eller alkaliska bleksteg, ledes till en anläggning för överföring av kloreringsprodukter till klorid (26), exempelvis genom termisk oxidation, såsom antingen våtförbränning eller indunstning för förbränning i destruktionsugn.
- 10 9) Sätt enligt en eller flera av punkterna 1-8 och som utmärkes av för utvinning av avlut EO med minsta möjliga innehåll av klorföreningar kompletteras ett eller båda förträngnings-tvättstegen (18, 24) invid steg EO med pressningsanordningar för avlägsnande av avlut N respektive återvinning av avlut EO.

Exempel

I en sulfatmassafabrik blektes ursprungligen massa enligt sekvensen

C E H D E D

5 För att minska dess kemikaliekostnader gjordes försök utan hypoklorit (H) enligt sekvensen

C/D E D E D

men tidigare ljushet kunde ej bibehållas eftersom anläggningen
10 för framställning av klordioxid till D-stegen blev otillräcklig och en eventuell utbyggnad skulle medföra otillåtet stora utsläpp av svavelsyresur restlösning. Under en tid blektes med peroxid-tillsats i första och/eller andra E-steget enligt

C/D E /P D E D

15 Härvid nåddes samma ljushet som för den ursprungliga sekvensen men dess kemikaliekostnad underskreds ej. Nästa steg blev att ersätta peroxiden mot billigare oxygen till sekvensen

C/D (OE) D E D

20 oxygeninblandningen skedde enligt patentansökningen 7904148-9 (SCA Development AB). Härvid erhöles samma ljushet som enligt ursprunglig sekvens vid oförändrad klordioxidförbrukning men mer alkali förbrukades i (OE)-steget än i de ursprungliga EH-stegen. Vidare avgavs från (OE)-steget avlut med större vattenförorening avseende till syreförbrukande än E/P-steget. Ingen av avlutarna, 25 vare sig från (OE)-steg eller E/P-steg lät sig utnyttjas som täckningskemikalie för natrium på grund av närvaron av klorhaltig substans. Sedan det nya förfarandet uppfunnits infördes sekvensen

C/D N (OE) D E D

30 Jämfört med den närmast tidigare sekvensen kunde alkalisatsningen före -D E D minskas från 45 till 35 kg NaOH per ton massa. Oxygenförbrukningen i (OE)-steget kunde minskas från 5 till 4 kg oxygen per ton massa, alternativt kunde den bibehållas vid 5 kg oxygen per ton massa medan klordioxidförbrukningen i första D-steget kunde minskas med 10%.

Med avluten från N-steget bortfördes 70% av den klorhaltiga substansen, räknat på klor, som bildades i (OE)-steg i sekvensen C/D (OE)- etc.

- 5 Enligt uppfinningen kunde (EO)-avlut motsvarande natriuminnehåll i 35 kg Na_2SO_4 per ton massa via svartlut från massatvätten införas i sulfatfabrikens alkaliregenereringsprocess. Detta medgav en stark minskning av restlösningsutsläpp från klordioxid-generatorn därför att, jämfört med ursprungligt förfarande, minskades restlösningskvantiteten något (att en större del från avluten intogs i alkaliregenereringsprocessen som täckningskemikalie för det svavel som i form av sulfidföreningar användes för sulfatmassakokning.
- 10

1981 -04- 0 1

Patentkrav

1) Sätt vid delignifiering och blekning av pappersmassa med användning av oxygen i extraktionssteg i följande sekvens:

5 A) ett första steg (9) i surmiljö med halogenblekmedel, såsom klor, klordioxid och klormonoxid var för sig eller i blandning;

B) tvättsteg (11) för borttagande ur massan av större delen av dess innehåll av i steglösning lösliga substanser från steg A;

10 C) extraktionssteg vid atmosfäriskt tryck eller övertryck för i alkalisk vattenlösning lösliga reaktionsprodukter av lignin-substans från steg A) som passerat genom steg B) och vilka ligninprodukter oxideras genom tillförsel av oxygen genom massaflödet till extraktionssteget varvid även delvis i massans fiber kvarvarande ligninprodukter och kromoforer oxideras och/eller utlöses så att blekning till viss mån sker i efterföljande
15 steg (25) med halogen- och/eller oxygenbaserade oxidationsmedel befrämjas:

k ä n n e t e c k n a t a v att följande åtgärder vidtages:

20 a) den alkaliska extraktionen i steg C) uppdelas på två steg, N(16) och EO(21), med ett dem mellanliggande steg (18) för avledning av avlut (13) från steg N;

b) till steg N satsas avlut (19) utvunnen från massasuspension i ett tvättsteg (24) efter extraktionen i steg EO;

25 c) alkali satsas (20) till steg EO i sådan mängd att den täcker behoven både för oxygenets reaktion med massans lignininnehåll för utlösning enligt b) av kloridbildande och oxygenförbrukande substans som passerat tvättsteg B) (11) varvid även avluten (19) delvis recirkuleras till steg EO;

- 5 d) från steg N bortledes avlut till behandlingssteg (26, 28) för i avlutar anrikat innehåll av utlöst massasubstans och klorföreningar vilket behandlingssteg minskar eller eliminerar vattenförorenande utsläpp och vari lämpligen även behandlas avlut från andra massabehandlingssteg (6b, 8);
- 10 e) från steg E0 återvunnen avlut nyttiggöres helt eller delvis i ett system (1) omfattande ett eller flera steg för delignifiering och eventuellt även i oxygendelignifieringssteg och varifrån delignifieringsavlut (4) underkastas behandling för kemikalie-regenerering.
- 15 2) Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v att massa från steg E0 silas före eller efter dess tvättning (24) samt att slinningsrejektet återföres till ett föregående steg.
- 20 3) Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v att en del av avluten (19a) från steg E0 recirkuleras tillsammans med till detta steg tillförd massa och lämpligen genom att sagda avlut (19) utnyttjas för att förtränga från steg 1 (17) erhållen avlut (13).
- 25 4) Sätt enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a t a v att i avlut E0 beredes en alkalilösning, eventuell medelst kaustisering av däri upplöst soda som utvunnits ur delignifieringsavlut (4).
- 30 5) Sätt enligt ett eller flera av kraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t a v att avlut N (13a) recirkuleras till steg N varvid medföljer vid utvinning av avlut inblandad avlut E0 (19b);
- 6) Sätt enligt ett eller flera av kraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t a v att avlut E0 förtränges ur massa från steg E0 medelst avlut från efterföljande bleksteg (12) och med förhindrande att väsentlig mängd klorhaltig substans övergår till sådan delignifieringsavlut (4) som utvinnes enligt punkt e) krav 1.

7) Sätt enligt ett eller flera kraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t a v att delignitfiteringsavlutssystemet före steg A (9) hålles slutet och att all därt (3, 6) införd avlut EO tillföres en anläggning för regenerering av delignitfiteringskemikalier medan massa till steg A) åtminstone avslutningsvis förträngnings- tvätas med en avlut från steg A) eller efterföljande massa- behandlingssteg (16 resp. 25).

8) Sätt enligt ett eller flera av kraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t a v avlut N (13) jämpligen tillsammans med annan klorhaltig substans innehållande avlut från sura eller alkaliska bleksteg, ledes till en anläggning för överföring av kloreringsprodukter till klorid (26), exempelvis genom termisk oxidation, såsom antingen vätförbränning eller induktion för förbränning i reaktionsugn.

9) Sätt enligt ett eller flera av kraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t a v för utvinning av avlut EO med minsta möjliga innehåll av klorföreningar kompletteras ett eller båda förträngningssteg- stegen (18, 24) invid steg EO med pressningsanordningar för avlägsnande av avlut N respektive återvinning av avlut EO.

Sammandrag

Det är förut känt att bleka kemisk uppsluten pappersmassa såsom från sulfat- eller sulfitmassakokning med en bleksekvens vars inledning omfattar kloreringssteg (C) och alkaliska extraktionssteg (E) samt att modifiera E-steget genom tillsats av oxygen till massasuspension. Sådant extraktionssteg betecknas som EO -steg. Enligt uppfinningen befrämjas det slutliga blekningsresultatet av att utnyttja alkaliska EO-avluten till att förextrahera massan i ett N-steg. Därvid utlöses klorhaltig substans innan den med oxygen bildar reaktionsprodukter som dels förbrukar extra alkali dels hindrar att EO-avlut nyttiggöres för att täcka kemikalieförlusten från kokningsprocessen och i dess kemikalieregereringsanläggning. En sådan sekvens kan skrivas

C/D N (EO) D E D

och det förstås att C/D-steget kan vara antingen ett klordioxidsteg eller klorsteg samt blandningar härav. Med -N (EO)-steg enligt uppfinningen minskas behovet av klordioxid i D-steget och därmed även bildningen av restlösning eller andra restkemikalier från klordioxidgenerator.

$$\frac{E - \sigma_{\text{th}}}{N \cdot \sigma_{\text{th}}}$$

102-64

acid in fall back from D-stage
displace acid from

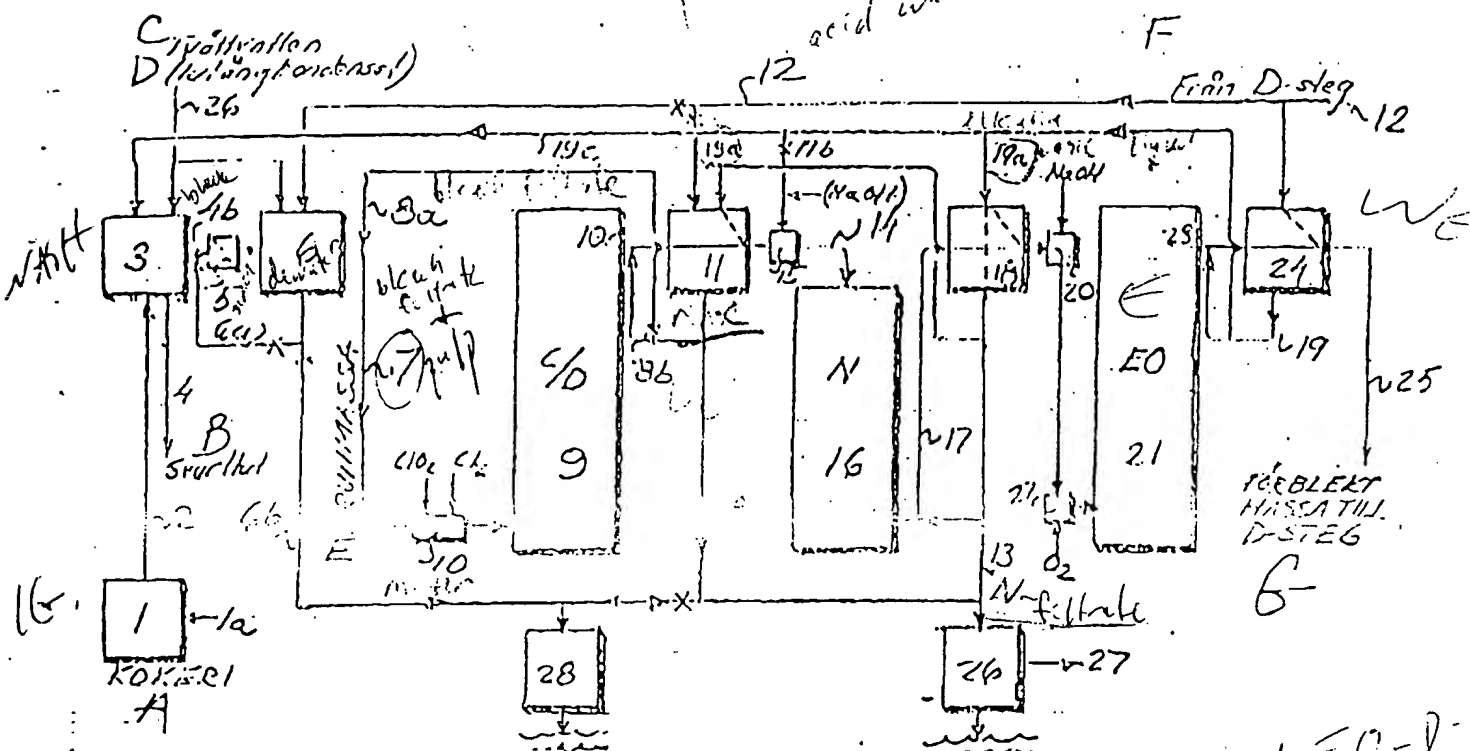


Figure 1.

- A Cooker
- B Black liquor
- C Rinse water
- D Liquor steam condensate
- E Brown pulp
- F From D-stage
- G Prebleached pulp to D-stage.

D/C - N E O - P - C D
O - P / C - N - E C - D
O - D - N - E C - P

E-stage
(N^w E O).